

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08L 77/00, 71/12, C08K 3/34 // (C08L 77/00, 71:12) (C08L 71/12, 77:00)</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/45069</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 10. September 1999 (10.09.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/05056 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 10. August 1998 (10.08.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 09 157.5      5. März 1998 (05.03.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). GENERAL ELECTRIC COMPANY [US/US]; One River Road, Schenectady, NY 12345 (US).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> GÖTZ, Walter [DE/DE]; Dhauner Strasse 79, D-67067 Ludwigshafen (DE). GRUTKE, Stefan [DE/DE]; Walter-Bruch-Strasse 3, D-67434 Neustadt (DE). KOEVOETS, Christiaan, Henricus [NL/NL]; Cipresberg 41, NL-4707 DJ Roosendaal (NL). EERSELS, Kristof, Lode, Leo [BE/NL]; Loonberg 12, NL-4617 NX Bergen op Zoom (NL). BASTIAENS, Jozef, Herman, Peter [BE/NL]; Kaatsbaan 48, NL-4611 JX Bergen op Zoom (NL). GOTTSCHALK, Axel [DE/DE]; Hirschhornring 33, D-67435 Neustadt (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> POLYAMIDE/POLYPHENYLENE ETHER MOULDING MATERIALS WITH MINERAL FILLING MATERIALS		
<b>(54) Bezeichnung:</b> POLYAMID/POLYPHENYLENETHER-FORMMASSEN MIT MINERALISCHEN FÜLLSTOFFEN		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>Thermoplastic moulding materials, containing the following essential components: A) 15-84.5 wt. % thermoplastic polyamide, B) 15-84.5 wt. % polyphenylene ether, C) 0.5 - 10 wt. % kaolinite, dickite, nacrite, halloysite, wollastonite, enstatite, diopside or spodumen, D) 0-20 wt. % of at least one polymer modifying the resistance to impact of the polyphenylene ether phase, E) 0-10 wt. % of at least one polymer modifying the resistance to impact of the polyamide phase, F) 0-20 wt. % flameproofing agent, G) 0-30 wt. % glass or carbon fibres, carbon fibrils, carbon black, glass beads or cut glass and H) 0-10 wt. % other additives or processing agents.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten: A) 15 bis 84,5 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids, B) 15 bis 84,5 Gew.-% eines Polyphenylenethers, C) 0,5 bis 10 Gew.-% Kaolinit, Dickit, Nakrit, Halloysit, Wollastonit, Enstatit, Diopsit oder Spodumen, D) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines die Polyphenylenetherphase schlagzähmodifizierenden Polymeren, E) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines die Polyamidphase schlagzähmodifizierenden Polymeren, F) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels, G) 0 bis 30 Gew.-% Glas- oder Kohlenstoffasern, Kohlenstofffibrillen, Ruß, Glaskugeln oder Schnittglas und H) 0 bis 10 Gew.-% weitere Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Polyamid/Polyphenylenether-Formmassen mit mineralischen Füllstoffen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

- 10 A) 15 bis 84,5 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
- B) 15 bis 84,5 Gew.-% eines Polyphenylenethers,
- C) 0,5 bis 10 Gew.-% Kaolinit, Dickit, Nakrit, Halloysit,  
15 Wollastonit, Enstatit, Diopsit oder Spodumen,
- D) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines die Polyphenylenetherphase schlagzähmodifizierenden Polymeren,
- 20 E) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines die Polyamidphase schlagzähmodifizierenden Polymeren,
- F) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels,
- 25 G) 0 bis 30 Gew.-% Glas- oder Kohlenstofffasern, Kohlenstofffibrillen, Ruß, Glaskugeln oder Schnittglas und
- H) 0 bis 10 Gew.-% weitere Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel.

30

Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Karosseriebauteilen. Außerdem betrifft die Erfindung die erhaltenen Formkörper.

35

Blends auf der Basis von Polyamiden und Polyphenylenethern sind für vielfältige Anwendungen bekannt. Das große anwendungstechnische Interesse an dieser Blendklasse basiert unter anderem darauf, daß die Einzelkomponenten sich in ihren vorteilhaften Eigenschaften sehr gut ergänzen. Während thermoplastische Polyphenylenetherpolymerisate u.a. über eine relativ gute Wärmeformbeständigkeit und Dimensionsstabilität, jedoch über eine schlechte Lösungsmittelbeständigkeit und eine hohe Schmelzviskosität verfügen, weisen Polyamidthermoplaste eine gute

40 Lösungsmittelbeständigkeit und eine gute Verarbeitbarkeit auf.

45 Polyamide haben hingegen Schwachstellen bei der Wärmeformbeständigkeit und der Dimensionsstabilität. Trotz der positiven

## 2

Eigenschaften von Polyamid/Polyphenylenetherblends sind diese für viele Anwendungen in der Regel immer noch unzureichend im Hinblick auf Dimensionsstabilität, Wärmeformbeständigkeit und Steifigkeit. Diese Mängel versucht man beispielsweise dadurch zu beheben, daß man das Blendmaterial mit anorganischen Füllstoffen versetzt. Blends mit faserförmigen oder mit mineralischen Füllstoffen werden zum Beispiel in der WO 85/5372, EP-A 0 260 123, WO 87/5304, EP-A 0 046 040, WO 86/2086 oder DE-A 34 43 154 beschrieben.

10

Gemäß der EP-A 0 375 177 wird einer Polyamid/Polyphenylenethermischung beispielsweise Talk mit einer Partikelgröße von 5,0 µm oder weniger, der bei Erhitzung auf 300°C über einen Zeitraum von 2 Stunden einen Gewichtsverlust von maximal 0,2 Gew.-% zeigt, zugesetzt, um zu Formmassen mit verbesserter Dimensionsstabilität, Oberflächenbeschaffenheit und verbesserter Lösungsmittelbeständigkeit zu gelangen. Allerdings lassen sich Einbußen beim Zähigkeitsverhalten selbst bei nur geringen Füllstoffmengen nicht vermeiden. Mit steigendem Füllstoffgehalt nimmt die Schlagzähigkeit rapide ab. Weiterhin von Nachteil ist, daß zwar mit steigendem Füllstoffanteil die Wärmeformbeständigkeit zunimmt, gleichzeitig die Schlagzähigkeit jedoch stark abnimmt, obgleich bekannt ist, daß mineralische Füllstoffe wie Talk die Schlagzähigkeit weniger stark beeinflussen als Faserfüllstoffe. In diesem Zusammenhang ist es nicht besonders vorteilhaft, daß erst mit steigendem Füllstoffanteil eine verbesserte Dimensionsstabilität verzeichnet wird.

Es wäre somit wünschenswert, auf Polyamid/Polyphenylenether-Formmassen zurückgreifen zu können, die sich bereits bei geringen Füllstoffgehalten durch eine gute Dimensionsstabilität auszeichnen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyamid und Polyphenylenethern zur Verfügung zu stellen, die die geschilderten Nachteile nicht oder nur in vermindertem Umfang aufweisen und die bereits bei geringen Füllstoffgehalten über eine gute Dimensionsstabilität verfügen, ohne Einbußen bei der Wärmeformbeständigkeit oder der Zähigkeit zu zeigen.

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen thermoplastischen Formmassen gefunden. Weiterhin wurde die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von großflächigen Karosserieaußenteilen gefunden. Außerdem wurden die erhaltenen Formkörper gefunden.

## 3

Besonders bevorzugt sind solche thermoplastischen Formmassen, die

- A) 20 bis 70 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
- 5 B) 20 bis 70 Gew.-% eines Polyphenylenethers,
- C) 1,0 bis 8,0 Gew.-% Kaolinit oder Wollastonit,
- D) 2,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines die Polyphenylenetherphase  
10 schlagzähmodifizierenden Polymeren,
- E) 0 bis 8 Gew.-% mindestens eines die Polyamidphase schlagzäh-  
modifizierenden Polymeren,
- 15 F) 1 bis 15 Gew.-% eines Flammenschutzmittels,
- G) 0 bis 20 Gew.-% Glas- oder Kohlenstoffasern, Kohlen-  
stofffibrillen, Ruß, Glaskugeln oder Schnittglas und
- 20 H) 0 bis 5 Gew.-% weitere Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfs-  
mittel

enthalten, wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten A) -H) 100 ergibt.

## 25

Die als Komponente A) in den thermoplastischen Formmassen ent-  
haltenen Polyamide sind an sich bekannt und umfassen die halb-  
kristallinen und amorphen Harze mit Molekulargewichten (Gewichts-  
mittelwerten) von mindestens 5000, die gewöhnlich als Nylon be-  
30 zeichnet werden. Solche Polyamide und Verfahren zu deren Her-  
stellung sind z.B. in den amerikanischen Patentschriften  
US-2,071,250, US-2,071,251, US-2,130,523, US-2,130,948,  
US-2,241,322, US-2,312,606 und US-3,393,210 beschrieben.

- 35 Die Polyamide können z.B. durch Kondensation äquimolarer Mengen  
einer gesättigten oder einer aromatischen Dicarbonsäure mit 4 bis  
12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure,  
Azelainsäure, 1,12-Dodekandicarbonsäure, Terephthal- und Iso-  
phthalsäure, mit einem gesättigten oder aromatischen Diamin,  
40 welches bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, also zum Beispiel  
1,6-Diaminohexan, 1,4-Diaminobutan, m-Xyloldiamin, Di-(4-amino-  
phenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)methan, 2,2-Di-(4-amino-  
phenyl)propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)propan, erhalten  
werden. Des weiteren können geeignete Polyamide durch Kondens-  
45 sation von  $\omega$ -Aminocarbonsäuren oder durch Polyaddition von

4

Lactamen unter Ringöffnung zu zum Beispiel Polycaprolactam (bspw. Nylon 6) oder Polylauryllactam hergestellt werden.

Beispiele für geeignete Polyamide sind Polycaprolactam (Nylon 6),  
 5 Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon 66), Polyhexamethylen-  
 azelainsäureamid (Nylon 69), Polyhexamethylensebacinsäureamid  
 (Nylon 610), Polyhexamethylen-dodecandisäureamid (Nylon 612), die  
 durch Ringöffnung von Lactamen erhaltenen Polyamide wie Poly-  
 caprolactam, Polylaurinsäurelactam, ferner Poly-11-aminoundecan-  
 10 säure und ein Polyamid aus (Di(p-aminocyclohexyl)-methan- und  
 Dodecandisäure.

Es ist auch möglich, gemäß der Erfindung Polyamide zu verwenden,  
 die durch Copolykondensation von zwei oder mehr der obengenannten  
 15 Polymeren oder ihrer Komponenten hergestellt worden sind, z.B.  
 Copolymere aus Adipinsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure  
 und Hexamethyldiamin oder Copolymere aus Caprolactam,  
 Terephthalsäure und Hexamethyldiamin. Bevorzugt werden lineare  
 Polyamide mit einem Schmelzpunkt über 200°C.

20 Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Poly-  
 hexamethylensebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Poly-  
 amid 6/6T und Polyamid 66/T, besonders bevorzugt ist Polyhexa-  
 methylenadipinsäureamid.

25 Die Polyamide weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl im  
 Bereich von 90 bis 350 ml/g auf, bestimmt nach ISO 307 an einer  
 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 %iger Schwefelsäure bei 23°C. Dieses  
 entspricht in der Regel einem Molekulargewicht von etwa 15 000  
 30 bis 45 000 g/mol. Polyamide mit einer Viskositätszahl im Bereich  
 von 110 bis 240 ml/g werden bevorzugt verwendet.

Außerdem seien noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Konden-  
 sation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter  
 35 Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6). Herstellungsverfahren  
 für Polyamide dieser Struktur sind z.B. in den EP-A 38 094,  
 EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben. Polyamid-4,6 sowie Poly-  
 amid 6/6T und Polyamid 66/T werden bevorzugt mit einem Triamin-  
 gehalt kleiner 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A), einge-  
 40 setzt.

Mischungen verschiedener Polyamide sowie Polyamidcopolymere sind  
 ebenfalls geeignet.

45

## 5

Der Anteil der Polyamide A) an den erfindungsgemäßen Formmassen beträgt 15 bis 84,5, vorzugsweise 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 Gew.-%.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen werden Polyamide mit einem Aminoendgruppengehalt im Bereich von 40 bis 80, bevorzugt von 40 bis 70 und insbesondere von 45 bis 65  $\mu\text{eq/g}$  eingesetzt. Weiterhin bevorzugt sind solche Polyamide mit einer Restfeuchte kleiner 0,4 %
- 10 insbesondere kleiner 0,25 %. Der Restfeuchtegehalt läßt sich z.B. nach dem Dampfdruckverfahren (ISO 960 D) oder der elektronisch gesteuerten Karl-Fischer-Titration (ISO-Entwurf 1988) bestimmen.
- 15 Als Komponente B) wird erfindungsgemäß wenigstens ein an sich bekannter Polyphenylenether (PPE) verwendet, wobei es sich um Homo-, Co- oder Pfropfcopolymere handeln kann. Insbesondere sind dies Verbindungen auf Basis von substituierten, insbesondere disubstituierten Polyphenylenethern, wobei der Ethersauerstoff
- 20 der einen Einheit an den Benzolkern der benachbarten Einheit gebunden ist. Vorzugsweise werden in 2- und/oder 6-Stellung zum Sauerstoffatom substituierte Polyphenylenether verwendet. Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome, wie Chlor oder Brom, und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die vorzugs-
- 25 weise kein  $\alpha$ -ständiges tertiäres Wasserstoffatom aufweisen, z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste, zu nennen. Die Alkylreste können wiederum durch Halogenatome, wie Chlor oder Brom, oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein. Weitere Beispiele möglicher Substituenten sind Alkoxyreste, vorzugsweise mit
- 30 bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy, oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste. Ebenfalls geeignet sind Copolymere verschiedener Phenole, beispielsweise Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Selbst-
- 35 verständlich können auch Gemische verschiedener Polyphenylenether eingesetzt werden. Die Polyphenylenether B) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 15 bis 84,5, bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 Gew.-% enthalten. Geeignete Polyphenylenether und Verfahren zu
- 40 deren Herstellung werden zum Beispiel in den US-Patentschriften US- 3,306,874, US 3,306,875, US 3,257,357 und US 3,257,358 beschrieben.

Beispiele für geeignete Polyphenylenether sind

- 45 Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylenether),  
Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylenether),

## 6

- Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-ethyl-6-stea-  
ryloxy-1,4-phenylenether), Poly-(2,6-dichlor-1,4-phenylenether),  
Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-  
dibenzyl-1,4-phenylenether), Poly(2-ethoxy-1,4-phenylenether),  
5 Poly(2-chlor-1,4-phenylenether), Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylen-  
ether). Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen  
die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind;  
als besonders geeignet haben sich Poly(2,6-dialkyl-1,4-phenylen-  
ether) erwiesen, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether),  
10 Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-ethyl-  
1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylenether),  
Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylenether oder Poly(2-ethyl-6-propyl-  
1,4-phenylenether). Besonders bevorzugt wird Poly(2,6-dimethyl-  
1,4-phenylenether) eingesetzt, insbesondere solches mit einer in-  
15 trinsischen Viskosität im Bereich von 0,30 bis 0,60 dl/g (gemes-  
sen in Toluol bei 25°C und einer Konzentration von 0,6 g/100 ml).

- Unter Polyphenylenether im Sinne der Erfindung sollen auch  
solche verstanden werden, die mit Monomeren, wie Fumarsäure, Zi-  
20 tronensäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid modifiziert  
sind. Üblicherweise wird der Polyphenylenether durch Einbau min-  
destens einer Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säure-  
amid-, Säureimid, Carbonsäureester-, Carboxylat-, Amino-,  
Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder  
25 Halogenbenzylgruppe modifiziert, so daß eine hinreichende Ver-  
träglichkeit mit dem zweiten Polymeren der Mischung, dem Poly-  
amid, gewährleistet ist. Derartige Polyphenylenether sind u.a. in  
der WO-A 86/02086, WO-A- 87/00540, EP-A-0 222 246, EP-A-0 223 116  
und EP-A-0 254 048 beschrieben.

- 30 Die Modifizierung wird im allgemeinen durch Umsetzung eines Poly-  
phenylenethers mit einem Modifizierungsmittel, das mindestens eine  
der oben genannten Gruppen enthält, in Lösung (WO-A 86/2086), in  
wäßriger Dispersion, in einem Gasphasenverfahren (EP-A-25 200)  
35 oder bevorzugt in der Schmelze, gegebenenfalls in Gegenwart von  
geeigneten vinylaromatischen Polymeren oder Schlagzähmodifizern,  
durchgeführt, wobei wahlweise Radikalstarter zugegen sein können.

- Besonders geeignete Modifizierungsmittel sind Maleinsäure, Methyl-  
40 maleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride  
und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z.B.  
mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanolen, die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie  
N-Phenylmaleinimid, Maleinhydrazid, das Säurechlorid des Tri-  
melithsäureanhydrids, Benzol-1,2-dicarbonsäureanhydrid-4-carbon-  
45 säure-essigsäureanhydrid, Chlorethanoylsuccinaldehyd, Chlor-  
formylsuccinaldehyd, Zitronensäure und Hydroxysuccinsäure. Bevor-  
zugt sind als Modifier Fumarsäure und Zitronensäure, besonders



bevorzugt ist Zitronensäure, insbesondere wasserfreie Zitronensäure.

- Die Komponente B) kann ausschließlich aus nicht modifiziertem Polyphenylenether, ausschließlich aus modifiziertem Polyphenylenether oder aus einer beliebigen Mischung von nicht modifiziertem und modifiziertem Polyphenylenether bestehen. Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften der Polyphenylenether werden bevorzugt solche eingesetzt, die ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von 8000 bis 70000, vorzugsweise 12000 bis 60000 und insbesondere 25000 bis 50000 g/mol, aufweisen. Dies entspricht einer Grenzviskosität von etwa 0,18 bis 0,9, vorzugsweise von 0,25 bis 0,7 und insbesondere von 0,39 bis 0,6 dl/g, gemessen in Chloroform bei 25°C nach DIN 53 726.
- Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung erfolgt im allgemeinen mittels Gelpermeationschromatographie (Shodex-Trennsäule 0,8 x 50 cm des Typs A 803, A 804 und A 805 mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel bei Raumtemperatur). Die Lösung der PPE-Proben in THF erfolgt unter Druck bei 110°C, wobei 0,16 ml einer 0,25 gew.-%igen Lösung injiziert werden. Die Detektion erfolgt im allgemeinen mit einem UV-Detektor. Die Säulen werden mit PPE-Proben geeicht, deren absolute Molekulargewichtsverteilungen über eine GPC-Laser-Lichtstreuungskombination bestimmt werden können.
- Zwecks Kompatibilisierung von Polyamid und Polyphenylenether kann man ebenfalls, wie in WO 85/05372 oder EP-A 0 024 120 beschrieben, Mischungen dieser Polymere mit funktionalisierten ungesättigten organischen Verbindungen versetzen.
- Unter die Offenbarung der vorliegenden Erfindung fallen demgemäß selbstverständlich auch Mischungen aus Polyamid und Polyphenylenethern, denen eine ungesättigte organische Verbindung mit mindestens einer Carbonsäure-, Anhydrid-, Amid-, Imid-, Ester-, Amin- oder Hydroxyfunktionalität beigegeben wurde. Bevorzugt sind organische Verbindungen mit mindestens einer Carbonsäure-, Ester- oder Amidfunktionalität. Die genannten organischen Verbindungen verfügen des weiteren über mindestens eine ungesättigte funktionelle Einheit. Hierunter sind sowohl Kohlenstoff/Kohlenstoff-Dreifachbindungen als auch -Zweifachbindungen zu verstehen, wobei letztere endständig, zwei-, drei- oder vierfach substituiert sein können. Als geeignete Verbindungen kommen z.B. in Frage Zitronensäure, Äpfelsäure oder Agaricinsäure in wasserfreier sowie in hydratisierter Form, Acetylzitrat, Mono- und/oder Distearylzitrat, N,N'-Diethylzitronensäureamid, N,N'-Dipropylzitronensäureamid, N-Phenylzitronensäureamid, N-Dodecylzitronensäureamid, N,N'-Dodecylzitronensäureamid oder N-Dodecyläpfelsäureamid. Unter unge-

## 8

sättigte organische Verbindungen mit Carbonsäurefunktionalität fallen insbesondere auch deren Salze. Beispielfhaft seien die Ammoniumsalze sowie bevorzugt die Alkali- und Erdalkalimetallsalze wie Calciumzitrat oder Kaliumzitrat sowie die Calcium- und  
5 Kaliumsalze der Äpfelsäure genannt.

Die vorgenannte funktionalisierte ungesättigte organische Verbindung setzt man vorzugsweise in Mengen im Bereich von 0,05 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen  
10 thermoplastischen Formmassen, ein.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,5 bis 10, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1,5 bis 6,5 und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% an Kaolinit, Dickit, Nakrit, Halloysit, Wollastonit, insbesondere  $\beta$ -Wollastonit, Enstatit, Diopsit oder Spodumen. Besonders bevorzugt sind Kaolinit und Wollastonit.  
15 Unter Kaolinit im Sinne der vorliegenden Erfindung wird auch Kaolin mit einem Gesamtanteil an Glimmer, Feldspat und/oder Quarz nicht größer als 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an  
20 Kaolin, verstanden. Die Minerale Kaolinit, Dickit, Nakrit und Halloysit werden bevorzugt in calcinierter Form verwendet, d.h. diese Stoffe werden einem Temperungsprozeß, beispielsweise bei etwa 800°C, über einen Zeitraum von mehreren Stunden unterzogen, bevor sie für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmasse  
25 eingesetzt werden. Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Minerale eingesetzt werden, also z.B. Kaolinit und  $\beta$ -Wollastonit oder Kaolinit und Enstatit.

Besonders bevorzugt werden die unter die Komponente C) fallenden  
30 Verbindungen in beschichteter Form ("gecoatet") eingesetzt. Für die Beschichtung kann im Grunde auf aus der Glasfasertechnologie bekannte Schlichtematerialien zurückgegriffen werden. Geeignete Schlichtematerialien sind z.B. wäßrige Stärkeemulsionen, Schmieröle, wäßrige Dispersionen oberflächenaktiver Substanzen sowie siliziumhaltige Verbindungen wie Vinylsilane, Alkyltrimethoxysilane, Aminosilane oder Trimethoxysilane. Als besonders vorteilhaft haben sich Aminosilane erwiesen. Diese können, ebenso wie die vorgenannten Silanschichten, zusätzlich auch über Urethan-, Acrylat- oder Epoxyfunktionalitäten verfügen. Ebenso können die  
40 Silanschichten im Gemisch mit Urethan-, Acrylat- oder Epoxyfunktionalitäten enthaltenden Verbindungen vorliegen. Mit Aminosilanschichten behandelte Mineralverbindungen der Komponente C) sind kommerziell erhältlich. Mit diesen Schichten behandeltes Wollastonit oder Kaolinit kann z.B. über die Firma Quarzwerke  
45 oder die Firma ECC (Englisch China Clay) bezogen werden.

Sehr gute Resultate im Hinblick auf Dimensionsstabilität und Wärmeformbeständigkeit werden insbesondere dann erzielt, wenn die Teilchen- bzw. Korngröße der verwendeten Füllmaterialien nicht zu hohe Werte annimmt. In der Regel werden die Verbindungen der Komponente C) mit einer oberen Teilchen- bzw. Korngröße  $d_{95\%}$  < 30  $\mu\text{m}$ , bevorzugt < 20  $\mu\text{m}$  und insbesondere < 15  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Als mittlere Korngröße  $d_{50\%}$  wird günstigerweise ein Wert < 10 und insbesondere < 5  $\mu\text{m}$  gewählt.

- 10 Als Schlagzähmodifizier für die Polyphenylenetherphase (Komponente D) werden schlagzähmodifizierende Kautschuke in Anteilen von 0 bis 20, bevorzugt 2,5 bis 20 und vorzugsweise in Anteilen von 4 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eingesetzt.
- 15 Als Komponente D) können natürliche und/oder synthetische Kautschuke eingesetzt werden. Neben Naturkautschuk sind als Schlagzähmodifizier z.B. Polybutadien, Polyisopren oder Mischpolymerisate des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und anderen Comonomeren, die eine Glasübergangstemperatur, bestimmt nach K.H. Illers und H. Breuer, Kolloidzeitschrift 190 (1), 16-34 (1963), von -100°C bis +25°C, vorzugsweise unter 0°C aufweisen, geeignet. Außerdem können entsprechend hydrierte Produkte eingesetzt werden.
- 25 Bevorzugte Schlagzähmodifizier D) sind Blockpolymere, insbesondere Zwei- oder Dreiblockcopolymere aus Vinylaromaten und Dienen. Schlagzähmodifizier dieses Typs sind bekannt. In der DE-AS 1 932 234, der DE-AS 2 000 118 sowie der DE-OS 2 255 930 sind unterschiedlich aufgebaute vinylaromatische und Dienblöcke umfassende elastomere Blockcopolymerisate beschrieben. Die Verwendung entsprechender hydrierter Blockcopolymerisate gegebenenfalls im Gemisch mit der nicht hydrierten Vorstufe als Schlagzähmodifizier ist beispielsweise beschrieben in der DE-OS 2 750 515, DE-OS 2 434 848, DE-OS 3 038 551, EP-A-0 080 666 und WO 83/01254. Auf die Offenbarung obiger Druckschriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. In Frage kommen in diesem Zusammenhang u.a. auch hydrierte Styrol-Butadien-Dreiblockcopolymere (SEBS), wie das Handelsprodukt Kraton® 1651, oder hydrierte Styrol-Isopren-Zweiblockcopolymere (SEP), wie das Handelsprodukt Kraton® 1701 (bei-
- 30 des Produkte der Fa. Shell). Selbstverständlich können auch Mischungen von Zweiblock- und Dreiblockcopolymeren eingesetzt werden.

- Als die Polyamidphase schlagzähmodifizierende Polymere (Komponente E) kommen zum Beispiel Copolymere des Ethylens mit Propylen (EP-Kautschuke) sowie gegebenenfalls mit einem konjugierten Dien (EPDM-Kautschuke), wobei der Ethylengehalt bevorzugt 45 und ins-

## 10

besondere 50 Gew.-% (bezogen auf die Komponente E) beträgt, in Frage. Derartige Schlagzähmodifizier sind allgemein bekannt, weshalb für weitere Einzelheiten hier auf die Publikation von Cartasegna in Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 39, 1186-91 (1986) verwiesen sei.

- Die die Zähigkeit von Polyamiden verbessernden Kautschuke weisen im allgemeinen einen elastomeren Anteil mit einer Glasstemperatur kleiner -10°C, vorzugsweise kleiner -30°C auf und enthalten mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit dem Polyamid reagieren kann. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- und Oxazolingruppen. Als Kautschuke, die die Zähigkeit von Polyamiden erhöhen, seien zum Beispiel folgende genannt:
- EP- beziehungsweise EPDM-Kautschuke, die mit den vorstehenden funktionellen Gruppen gepfropft wurden. Geeignete Pfropfreagentien sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylsäure, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat. Diese Monomeren können in der Schmelze oder in Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Radikalstarters wie Cumolhydroperoxid, auf das Polymere aufgepfropft werden. Weiterhin seien Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen mit (Meth)acrylaten und/oder Vinylestern genannt. Bei den  $\alpha$ -Olefinen handelt es sich üblicherweise um Monomere mit 2 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise Ethylen und Propylen. Als Comonomere haben sich Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate, die sich von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von Ethanol, Butanol oder Ethylhexanol ableiten, sowie reaktive Comonomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Glycidyl(meth)acrylat und weiterhin Vinylester, insbesondere Vinylacetat, als geeignet erwiesen. Mischungen verschiedener Comonomere können ebenfalls eingesetzt werden. Als besonders geeignet haben sich Copolymere des Ethylens mit Ethyl- oder Butylacrylat und Acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid erwiesen. Die Copolymeren können in einem Hochdruckprozeß bei einem Druck von 400 bis 4500 bar oder durch Pfropfen der Comonomeren auf das Poly- $\alpha$ -Olefin hergestellt werden. Der Anteil des  $\alpha$ -Olefins an dem Copolymeren liegt im allgemeinen Bereich von 99,95 bis 55 Gew.-%.
- Als weitere Gruppe geeigneter Elastomere sind Kern-Schale-Pfropfkautschuke zu nennen. Hierbei handelt es sich um in Emulsion hergestellte Pfropfkautschuke, die aus mindestens einem harten und einem weichen Bestandteil bestehen. Unter einem harten Bestandteil versteht man üblicherweise ein Polymerisat mit einer Glasstemperatur von mindestens 25°C, unter einem weichen Bestandteil ein Polymerisat mit einer Glasstemperatur von höchstens 0°C. Diese Produkte weisen eine Struktur aus einem Kern und mindestens

## 11

einer Schale auf, wobei sich die Struktur durch die Reihenfolge der Monomerzugabe ergibt. Die weichen Bestandteile leiten sich unter anderem von Butadien, Isopren, Alkylacrylaten oder Alkylmethacrylaten und gegebenenfalls weiteren Comonomeren ab. Als geeignete Comonomere sind hier zum Beispiel Styrol, Acrylnitril und vernetzende oder pfropfkaktive Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung wie Diallylphthalat, Divinylbenzol, Butandioldiacrylat oder Triallyl(iso)cyanurat zu nennen. Die harten Bestandteile leiten sich unter anderem von Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und deren Copolymerisaten ab, wobei hier als Comonomere vorzugsweise Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat aufzuführen sind.

Bevorzugte Kern-Schale-Pfropfkautschuke enthalten einen weichen Kern und eine harte Schale oder einen harten Kern, eine erste weiche Schale und mindestens eine weitere harte Schale. Der Einbau von funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppen erfolgt hierbei vorzugsweise durch den Zusatz geeigneter funktionalisierter Monomere bei der Polymerisation der letzten Schale. Geeignete funktionalisierte Monomere sind beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Mono- oder Diester der Maleinsäure, tert.-Butyl(meth)acrylat, Acrylsäure, Glycidyl(meth)acrylat und Vinyloxazolin. Der Anteil an Monomeren mit funktionellen Gruppen beträgt im allgemeinen 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kern-Schale-Pfropfkautschuks. Das Gewichtsverhältnis von weichen zu harten Bestandteilen beträgt im allgemeinen 1:9 bis 9:1, bevorzugt 3:7 bis 8:2.

Derartige Kautschuke, die die Zähigkeit von Polyamiden erhöhen, sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-0 208 187 beschrieben.

35

Eine weitere Gruppe von geeigneten Schlagzähmodifiern sind thermoplastische Polyesterelastomere. Unter Polyesterelastomeren werden dabei segmentierte Copolyetherester verstanden, die langkettige Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylen)etherglykolen, und kurzkettige Segmente, die sich von niedermolekularen Diolen und Dicarbonsäuren ableiten, enthalten. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, zum Beispiel in der US 3,651,015, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte unter den Bezeichnungen Hytrel® (Du Pont), Arnitel® (Akzo) und Pelprene® erhältlich.

45

## 12

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Kautschuke eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin Flammenschutzmittel F) in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formmasse, enthalten.

Es kommen alle bekannten Flammenschutzmittel in Betracht, z.B. Polyhalogendiphenyl, Polyhalogendiphenylether, Polyhalogenphthalsäure und ihre Derivate, Polyhalogenoligo- und -polycarbonate, wobei die entsprechenden Bromverbindungen besonders wirksam sind.

Beispiele hierfür sind Polymere des 2,6,2',6'-Tetrabrombisphenols A der Tetrabromphthalsäure, des 2,6-Dibromphenols und 2,4,6-Tribromphenols und deren Derivate.

Ein bevorzugtes Flammenschutzmittel F) ist elementarer Phosphor. In der Regel kann der elementare Phosphor mit z.B. Polyurethanen oder anderen Aminoplasten phlegmatisiert oder geccoatet werden. Außerdem sind Konzentrate von rotem Phosphor z.B. in einem Polyamid, Elastomeren oder Polyolefin geeignet.

Besonders bevorzugt ist 1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-Dodecachloro-1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-dodecahydro-1,4:7,10-dimethanodibenzo(a,e)-cyclooctan (Dechlorane® plus, Occidental Chemical Corp.), gegebenenfalls zusammen mit einem Synergisten, z.B. Antimontrioxid.

Weitere Phosphorverbindungen wie organische Phosphorsäure, Phosphonate, Phosphinite, Phosphinoxide, Phosphine, Phosphite oder Phosphate sind ebenfalls bevorzugt. Als Beispiel sei Triphenylphosphinoxid genannt. Dieses kann allein oder vermischt mit Hexabrombenzol oder einem chlorierten Biphenyl oder rotem Phosphor und, wahlweise, Antimontrioxid verwendet werden.

Typische bevorzugte Phosphorverbindungen sind solche der folgenden allgemeinen Formel



worin Q für Wasserstoff oder für gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste oder Halogenkohlenwasserstoffreste, wie Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, alkylsubstituiertes Aryl und aryl-

## 13

substituiertes Alkyl steht, vorausgesetzt, daß mindestens einer der für Q stehenden Reste ein Arylrest ist. Beispiele solcher geeigneter Phosphate sind z.B. die folgenden: Phenylbisdodecylphosphat, Phenylbisneopentylphosphat, Phenylethylenhydrogenphosphat, Phenyl-bis-(3,5,5'-trimethylhexylphosphat), Ethyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldi(p-tolyl)phosphat, Diphenylhydrogenphosphat, Bis-(2-ethylhexyl)phenylphosphat, Tri(nonylphenyl)phosphat, Phenylmethylhydrogenphosphat, Di(dodecyl)-p-tolylphosphat, Tricresylphosphat, Triphenylphosphat, Dibutylphenylphosphat und Diphenylhydrogenphosphat. Die bevorzugten Phosphate sind solche, bei denen jedes Q Aryl ist. Das am meisten bevorzugte Phosphat ist Triphenylphosphat. Weiter ist die Kombination von Triphenylphosphat mit rotem Phosphor bevorzugt.

15 Bevorzugt sind weiterhin auch Hydrochinon- oder Resorcindiphenyldiphosphate sowie Verbindungen, die durch Reaktion von Bisphenol A bzw. S mit Triphenylphosphat unter Basenkatalyse erhalten werden.

20 Geeignet sind auch Mischungen von Phosphinoxiden mit Phosphaten. Exemplarisch seien Mischungen aus Triphenylphosphinoxid-Triphenylphosphat oder Trixylylphosphat, Tricyclohexylphosphinoxid und Triphenylphosphat, Tris-(cyanoethyl)phosphinoxid und Triphenylphosphat, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid und Triphenylphosphat genannt.

Als Flammenschutzmittel sind schließlich auch solche Verbindungen geeignet, die Phosphor-Stickstoff-Bindungen enthalten, wie Phosphonnitrilchlorid, Phosphorsäureesteramide, Phosphorsäureesteramine, Phosphorsäureamide, Phosphonsäureamide, Phosphinsäureamide, Tris(aziridinyl)-phosphinoxid oder Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid. Diese entflammungshemmenden Additive sind größtenteils im Handel erhältlich.

35 Weitere, halogenhaltige Flammenschutzmittel sind Tetrabrombenzol, Hexachlorbenzol und Hexabrombenzol sowie halogenierte Polystyrole und Polyphenylenether.

Auch die in der DE-A 19 46 924 beschriebenen halogenierten Phthalimide können ebenfalls verwendet werden. Von diesen hat insbesondere N,N'-Ethylenbistetraabromphthalimid Bedeutung erlangt.

Weiterhin können als Flammenschutzmittel polymere Siloxanverbindungen oder Borverbindungen, wie in der EP-A 0 714 951 beschrieben, eingesetzt werden. Als siliziumhaltige Flammenschutzmittel kommen solche aus der Gruppe der Siloxanopolymere, zum Beispiel Poly-

## 14

phenylenether/- oder Polyetherimid/siloxan Copolymere in Frage. Derartige Polysiloxane sind im Handel erhältlich. Unter geeignete Borverbindungen fallen sowohl anorganische als auch organische Borverbindungen, beispielsweise Borsäure, Metallborate, Phosphate  
5 der Borsäure oder Perborate, insbesondere Metallborate oder -perborate, wie Alkalimetallborate (z.B. Natrium oder Kalium), Erdalkalimetallborate (z.B. Calcium, Barium oder Magnesium) oder Übergangsmetallborate wie Zinkborat. Die Metallborate und -perborate werden bevorzugt in wasserfreier Form eingesetzt. Der Anteil der  
10 Borverbindungen an den erfindungsgemäßen Formmassen liegt vorzugsweise, bezogen auf die Menge an Bor, im Bereich von 0,02 bis 5, bevorzugt von 0,2 bis 1 Gew.-%.

Als Komponente G) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0  
15 bis 30, vorzugsweise 0 bis 25 und insbesondere 0 bis 20 Gew.-% Glas- oder Kohlenstoff-Fasern, Kohlenstofffibrillen, Ruß, Glaskugeln oder Schnittglas oder deren Mischungen.

Wesentlich ist bei den Glas- und Kohlenstofffasern der Komponente G) die mittlere Faserlänge  $l_{50}$  im Granulat oder im Formkörper, da diese Formkörper ein sehr gutes mechanisches Eigenschaftsprofil aufweisen, wenn die mittlere Faserlänge  $l_{50}$  150 bis  
20 400  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 170 bis 300  $\mu\text{m}$  und insbesondere 180 bis 280  $\mu\text{m}$  beträgt. Als mittlere Faserlänge  $l_{50}$  wird im allgemeinen der Wert  
25 bezeichnet, bei dem 50 % der Fasern eine kleinere und 50 % der Fasern eine größere Länge als der  $l_{50}$ -Wert aufweisen. Im allgemeinen haben die verwendeten Fasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20  $\mu\text{m}$ .

30 Die Glasfasern können sowohl alkalimetallhaltig als auch frei von Alkalimetallen sein. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Schlichte, z.B. Polyurethan oder Epoxid und einem Haftvermittler, z.B. Aminotrialkoxisilanen ausgerüstet sein. Im übrigen  
35 können auch die unter Komponente C) aufgeführten Schlichtematerialien zur Anwendung kommen.

Die Einarbeitung dieser Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen.  
40 gen.

Des weiteren können als Komponente G) Kohlenstofffibrillen bzw. -hohlfasern sowie Ruß zum Einsatz kommen. Unter den Rußen sind elektrisch leitfähige Ruße bevorzugt, insbesondere auch dann,  
45 wenn die Formmasse oder der Formkörper einem elektrostatischen Lackier- bzw. Färbeprozess unterworfen werden soll. Vorteilhafterweise gibt man den leitfähigen Ruß bei einer Temperatur von min-



## 15

destens 300°C wie in der EP-A 0 685 527 beschrieben zum Blend aus Polyphenylenether und Polyamid. Die Menge an Ruß liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Polymermischungen mit leitfähigem Ruß als Bestandteil weisen insbesondere einen Durchgangswiderstand kleiner  $10^6 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ , bestimmt nach ISO 3167, auf.

Außerdem können Glaskugeln bzw. Mikrokugeln oder Schnittglas als Komponente G) in die erfindungsgemäßen Formmassen eingearbeitet werden. Derartige Materialien als Zusätze für Polymermischungen sind dem Fachmann hinlänglich bekannt und im Handel erhältlich.

Als Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel H) kommen Oxidationsverzögerer, Hitze- und Lichtstabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel sowie Färbemittel wie Farbstoffe oder Pigmente und Weichmacher in Mengen von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% in Frage. Auch niedermolekulare oder hochmolekulare Polymere kommen als Zusatzstoffe in Betracht, wobei Polyethylenwachs als Gleitmittel besonders bevorzugt ist.

Oxidationsverzögerer und Hitze- bzw. Wärmestabilisatoren, die den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiele für Licht- bzw. UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Materialien zur Erhöhung der Abschirmung gegen elektromagnetische Wellen, wie Metallflocken, -pulver, -fasern, metallbeschichtete Füllstoffe und leitfähige Polymere können ebenfalls mitverwendet werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind z.B. Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren.

## 16

Unter Zusatzstoffe fallen auch Stabilisatoren, die die Zersetzung des roten Phosphors als Flammenschutzmittel F) in Gegenwart von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff verhindern. Als Beispiele seien Verbindungen des Cadmiums, Zinks, Aluminiums, Silbers, Eisens, Kupfers, Antimons, Zinns, Magnesiums, Mangans, Vanadiums, Bors, Aluminiums und Titans genannt. Besonders geeignete Verbindungen sind z.B. Oxide der genannten Metalle, ferner Carbonate oder Oxicarbonate, Hydroxide sowie Salze organischer oder anorganischer Säuren wie Acetate oder Phosphate bzw. Hydrogenphosphate und Sulfate.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen erfolgt zweckmäßigerweise durch Mischen der Komponenten bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 320°C in üblichen Mischvorrichtungen, wie Knetern, Banbury-Mischern oder Ein- oder Zweischneckenextrudern. Vorzugsweise wird ein Zweischneckenextruder eingesetzt. Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Die Reihenfolge des Mischens der Komponenten kann variiert werden, es können zwei oder gegebenenfalls mehrere Komponenten vorgemischt werden, oder es können auch alle Komponenten gemeinsam abgemischt werden. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, den Füllstoff (Komponente C) zusammen mit dem Polyamid (Komponente A) zu vermengen, z.B. mittels Extrusion, und in Form eines Polyamid/Füllstoff-Masterbatches mit den weiteren Komponenten, wie beschrieben, abzumischen.

Aus den erfindungsgemäßen Formmassen lassen sich z.B. durch Spritzguß oder Extrusion Formkörper herstellen, die sich durch eine besonders gute Dimensionsstabilität bei gleichzeitig gutem Zähigkeits- und Wärmeformbeständigkeitsverhalten auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich sehr gut zur Herstellung von Formteilen aller Art, z.B. durch Spritzguß oder Extrusion. Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich zum Beispiel im Automobilbau für die Herstellung von Karosserieteilen oder auch elektrischen Bauteilen.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

40

Beispiele:

Die Einzelkomponenten A) bis D) der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen wurden auf einem Zweischneckenextruder (ZSK 53 der Fa. Werner & Pfleiderer) bei Temperaturen im Bereich von 270 bis 310°C gemischt, aufgeschmolzen, extrudiert, anschließend granuliert und getrocknet. Der Extruder besteht aus

## 17

insgesamt 9 Zonen mit folgendem Temperaturprofil (Zone 0-8): Kalt-280-300-290-290-280-270-200-310°C. Die Komponenten B), b) und D) wurden in Zone 0, die Komponenten A) und C) als Masterbatch (hergestellt auf einem Extruder ZSK 40 bei 280°C) in Zone 5 des 5 Zweischneckenextruders zudosiert. Das getrocknete Granulat wurde mittels Spritzguß zu den entsprechenden Formkörpern verarbeitet.

Der thermische Längenausdehnungskoeffizient (CTE) wurde nach DIN 53 752 (Verfahren A) bei kontinuierlicher Aufheizung an zwei 10 Probekörpern (10 mm x 10 mm x 4 mm) in Längs- und Querrichtung bestimmt. Um Orientierungseffekte auszuschließen, wurden jeweils zwei Meßzyklen durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle wird der CTE-Mittelwert (Längsrichtung) der Prüfkörper im zweiten Meßlauf bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 180°C angegeben.

15

Die Schädigungsarbeit W-T wurde nach DIN 53443 bei -30°C bestimmt.

Die Reißdehnung wurde im Zugversuch nach ISO 527 ermittelt.

20 Es wurden die folgenden Komponenten eingesetzt:

Komponente A:

Polyamid 66 mit einer Viskositätszahl nach ISO 307 von 125, einem 25 Amino-Endgruppengehalt von 49 µeq/g und einer Restfeuchte von 0,2 %.

Komponente B:

30 Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) mit einer mittleren Molmasse (Gewichtsmittel) von 29000 g/mol bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in CHCl<sub>3</sub> gegen einen Polystyrolstandard.

Komponente b:

35 Zitronensäure (wasserfrei)

Komponente C1:

Talkum mit einer Dichte von 2,77 g/ml und folgender Teilchengrößenverteilung (in Gew.-%): 100 % < 20 µm, 99 % < 10 µm, 40 85 % < 5 µm, 60 % < 3 µm, 43 % < 2 µm (Micro Talc i.T. Extra, Fa. Norwegian Talc)

## 18

## Komponente C2:

Wollastonit mit Aminosilan-Schlichte, einer Schüttdichte (DIN 53 468) von 0,58 g/ml, einer oberen Korngröße  $d_{95\%}$  von 13  $\mu\text{m}$  und einer mittleren Korngröße  $d_{50\%}$  von 3,5  $\mu\text{m}$  (Tremin 283/600 AST, 5 Fa. Quarzwerke)

## Komponente C3:

Kalziniertes Kaolin mit Aminosilan-Schlichte und einer Dichte von 2,6 g/ml sowie folgender Teilchengrößenverteilung:  
 10 88 Gew.-% < 10  $\mu\text{m}$  und 52,5 % < 2  $\mu\text{m}$  (Polarite 102 A, Fa. ECC)

## Komponente D1:

hydriertes Styrol-Butadien-Dreiblockcopolymer (SEBS) mit einem Styrolgehalt von 32 Gew.-%, einer Shore A-Härte von 75 und einer  
 15 Glastemperatur der Weichphase von -42°C (Kraton 1651, Fa. Shell).

## Komponente D2:

hydriertes Styrol-Isopren-Zweiblockcopolymer (SEP) mit einem Styrolgehalt von 37 Gew.-%, einer Shore A-Härte von 72 und einer  
 20 Glastemperatur der Weichphase von -42°C (Kraton 1701, Fa. Shell).

Die Zusammensetzungen der Formmassen (in Gew.-Anteilen) und die Ergebnisse der Prüfungen sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

25

Tabelle 1: Vergleichsversuche mit Talk (C1) als Füllstoff

Vergleichsbeispiel	1	2	3	4	5	6
Komponente A	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0
30 Komponente B	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0
Komponente b	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Komponente C1	0	2	4	6	8	10
Komponente D1	7	7	7	7	7	7
35 Komponente D2	8	8	8	8	8	8
Meßergebnisse						
CTE [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	154	149	144	137	131	123
W-T (-30°C) [Nm]	41	39	38	34	23	15
40 Dehnung (nom.) [%]	43	40	37	31	27	24

45

19

Tabelle 2: Thermoplastische Formmassen mit Wollastonit (C2) als Füllstoff (erfindungsgemäß)

	Beispiel	7	8	9	10	11	12
5	Komponente A	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0
	Komponente B	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0
	Komponente b	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Komponente C2	0	2	4	6	8	10
10	Komponente D1	7	7	7	7	7	7
	Komponente D2	8	8	8	8	8	8
	Meßergebnisse						
	CTE [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	154	146	135	122	114	105
	W-T (-30°C) [Nm]	41	55	59	50	32	18
15	Dehnung (nom.) [%]	43	53	55	51	40	33

Tabelle 3: Thermoplastische Formmassen mit Kaolin als Füllstoff (C3) (erfindungsgemäß)

20	Beispiel	13	14	15	16	17	18
	Komponente A	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0
	Komponente B	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0
	Komponente b	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
25	Komponente C3	0	2	4	6	8	10
	Komponente D1	7	7	7	7	7	7
	Komponente D2	8	8	8	8	8	8
	Meßergebnisse						
30	CTE [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	154	148	144	136	129	120
	W-T (-30°C) [Nm]	41	65	68	61	36	10
	Dehnung (nom.) [%]	43	49	53	47	39	27

35

40

45

## Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Kom-  
5 ponenten
- A) 15 bis 84,5 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
- B) 15 bis 84,5 Gew.-% eines Polyphenylenethers,  
10
- C) 0,5 bis 10 Gew.-% Kaolinit, Dickit, Nakrit, Halloysit,  
Wollastonit, Enstatit, Diopsit oder Spodumen,
- D) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines die Polyphenylenether-  
15 phase schlagzähmodifizierenden Polymeren,
- E) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines die Polyamidphase  
schlagzähmodifizierenden Polymeren,
- F) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels,  
20
- G) 0 bis 30 Gew.-% Glas- oder Kohlenstoffasern, Kohlen-  
stofffibrillen, Ruß, Glaskugeln oder Schnittglas und
- H) 0 bis 10 Gew.-% weitere Zusatzstoffe oder Verarbeitungs-  
25 hilfsmittel.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß sie  
30
- A) 20 bis 70 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
- B) 20 bis 70 Gew.-% eines Polyphenylenethers,
- C) 1,0 bis 8,0 Gew.-% Kaolinit oder Wollastonit,  
35
- D) 2,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines die Polyphenylenether-  
phase schlagzähmodifizierenden Polymeren,
- E) 0 bis 8 Gew.-% mindestens eines die Polyamidphase schlag-  
40 zähmodifizierenden Polymeren,
- F) 1 bis 15 Gew.-% eines Flammenschutzmittels,
- G) 0 bis 20 Gew.-% Glas- oder Kohlenstoffasern, Kohlen-  
45 stofffibrillen, Ruß, Glaskugeln oder Schnittglas und

H) 0 bis 5 Gew.-% weitere Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel

5       enthalten, wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten A) -H) 100 ergibt.

3.       Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Polyamide mit einem Aminoendgruppengehalt im Bereich von 40 bis 80 µeq/g eingesetzt werden.  
10

4.       Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polyamide mit einer Restfeuchte, bestimmt nach dem Dampfdruckverfahren gemäß ISO 960 D, kleiner 0,4 % eingesetzt werden.  
15

5.       Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) ein Poly(2,6-dialkyl-1,4-phenylenether) eingesetzt wird.  
20

6.       Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) in mit Schlichtematerialien beschichteter Form eingesetzt wird.

25 7.       Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Formkörpern.

8.       Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als wesentliche Komponente.  
30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 98/05056

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L77/00 C08L71/12 C08K3/34 //(C08L77/00.71:12).  
(C08L71/12,77:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 528 581 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 24 February 1993 see claim 1; examples 3-6	1-8
X	EP 0 183 195 A (BASF AG) 4 June 1986 see column 3, line 39 - line 48; claim 1; example 1 & DE 34 43 154 A (BASF AG) cited in the application	1-8
X	EP 0 400 418 A (BASF AG) 5 December 1990 see column 13, line 6 - line 30; claims 1,3,8	1-8
X	DE 39 29 590 A (BASF AG) 7 March 1991 see page 7, line 35 - line 39; claim 1	1-8
	----	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 1998

Date of mailing of the international search report

08/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/05056

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 375 177 A (SUMITOMO CHEMICAL CO)  27 June 1990  cited in the application  see page 7, line 13 - line 14; claim 1  -----</p>	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 98/05056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0528581 A	24-02-1993	JP 5065410 A DE 69214562 D DE 69214562 T	19-03-1993 21-11-1996 20-03-1997
EP 0183195 A	04-06-1986	DE 3443154 A JP 61130368 A	28-05-1986 18-06-1986
EP 0400418 A	05-12-1990	DE 3917324 A	29-11-1990
DE 3929590 A	07-03-1991	EP 0416430 A	13-03-1991
EP 0375177 A	27-06-1990	JP 2163158 A JP 2715499 B CA 2002526 A DE 68921170 D US 5086105 A	22-06-1990 18-02-1998 15-06-1990 23-03-1995 04-02-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05056

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08L77/00 C08L71/12 C08K3/34 (((C08L77/00.71:12),  
(C08L71/12,77:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 528 581 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 24. Februar 1993 siehe Anspruch 1; Beispiele 3-6 ---	1-8
X	EP 0 183 195 A (BASF AG) 4. Juni 1986 siehe Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 48; Anspruch 1; Beispiel 1 & DE 34 43 154 A (BASF AG) in der Anmeldung erwähnt ---	1-8
X	EP 0 400 418 A (BASF AG) 5. Dezember 1990 siehe Spalte 13, Zeile 6 - Zeile 30; Ansprüche 1,3,8 ---	1-8
X	DE 39 29 590 A (BASF AG) 7. März 1991 siehe Seite 7, Zeile 35 - Zeile 39; Anspruch 1 ---	1-8
	---	
	---/---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Dezember 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-2040

Bevollmächtigter Beauftragter

Hoffmann, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05056

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 375 177 A (SUMITOMO CHEMICAL CO)  27. Juni 1990  in der Anmeldung erwähnt  siehe Seite 7, Zeile 13 - Zeile 14;  Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05056

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0528581 A	24-02-1993	JP 5065410 A	19-03-1993
		DE 69214562 D	21-11-1996
		DE 69214562 T	20-03-1997
EP 0183195 A	04-06-1986	DE 3443154 A	28-05-1986
		JP 61130368 A	18-06-1986
EP 0400418 A	05-12-1990	DE 3917324 A	29-11-1990
DE 3929590 A	07-03-1991	EP 0416430 A	13-03-1991
EP 0375177 A	27-06-1990	JP 2163158 A	22-06-1990
		JP 2715499 B	18-02-1998
		CA 2002526 A	15-06-1990
		DE 68921170 D	23-03-1995
		US 5086105 A	04-02-1992

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**